

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 02135665
PUBLICATION DATE : 24-05-90

APPLICATION DATE : 17-11-88
APPLICATION NUMBER : 63291159

APPLICANT : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD;

INVENTOR : GAMO KOJI;

INT.CL. : H01M 4/24 H01M 4/26 H01M 4/38

TITLE : HYDROGEN STORAGE ALLOY ELECTRODE AND MANUFACTURE THEREOF

ABSTRACT : PURPOSE: To form high performance, long life hydrogen storage alloy electrode by using a hydrogen storage alloy crushed so as to have a specified particle size, fluororesin, and a thermoplastic elastomer.

CONSTITUTION: A hydrogen storage alloy is crushed so as to have a specified particle size and an electrode is formed in the following process. The electrode is formed by using both binders of polytetrafluoroethylene or tetrafluoroethylene- hexafluoropropylene copolymer and a thermoplastic elastomer of styrene- butadiene copolymer. Otherwise, polytetrafluoroethylene or tetrafluoroethylene- hexafluoropropylene copolymer is placed on the surface of the hydrogen storage alloy particles, then the electrode is formed by further using the binder of styrene-butadiene copolymer.

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&Japio

no Carbon wrong material

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-135665

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)5月24日

H 01 M 4/24
4/26
4/38

Z 8222-5H
Z 8222-5H
8222-5H

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全4頁)

⑮ 発明の名称 水素吸蔵合金電極およびその製造法

⑯ 特 願 昭63-291159

⑰ 出 願 昭63(1988)11月17日

⑱ 発 明 者	森 脇 良 夫	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者	岩 城 勉	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者	新 谷 明 美	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者	福 生 孝 治	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑲ 出 願 人	松下電器産業株式会社	大阪府門真市大字門真1006番地	
⑲ 代 理 人	弁理士 栗野 重孝	外1名	

明 細 書

1. 発明の名称

水素吸蔵合金電極およびその製造法

2. 特許請求の範囲

(1) 水素吸蔵合金を所定の粒度に粉砕後、少なくともフッ素樹脂および熱可塑性エラストマーの両方の結着剤を用いて電極が構成されたことを特徴とする水素吸蔵合金電極。

(2) 水素吸蔵合金を所定の粒度に粉砕後、その水素吸蔵合金粉末の表面にフッ素樹脂を介在させ、その後さらに熱可塑性エラストマーによって電極を構成することを特徴とする水素吸蔵合金電極の製造法。

(3) フッ素樹脂が特に四フッ化エチレン樹脂、もしくは四フッ化エチレン-六フッ化プロピレン共重合樹脂である請求項1記載の水素吸蔵合金電極。

(4) フッ素樹脂が特に四フッ化エチレン樹脂、もしくは四フッ化エチレン-六フッ化プロピレン共重合樹脂である請求項2記載の水素吸蔵合金電

極の製造方法。

(5) 熱可塑性エラストマーが特にスチレン-アタジエン系共重合体である請求項1記載の水素吸蔵合金電極。

(6) 熱可塑性エラストマーが特にスチレン-アタジエン系共重合体である請求項2記載の水素吸蔵合金電極の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、水素を可逆的に吸蔵・放出する水素吸蔵合金電極及びその製造方法に関するものであり、特に密閉形アルカリ蓄電池の負極などに使用できるものである。

従来の技術

各種電源のうち蓄電池としては、鉛蓄電池とニッケルカドミウム蓄電池に代表されるアルカリ蓄電池とが広く使われている。

近年、高エネルギー密度に対する期待が高まっており、そこで注目されてきたのは水素を可逆的に吸蔵・放出する水素吸蔵合金を用いたアルカリ

特開平2-135665(2)

蓄電池である。

これに用いる水素吸蔵合金電極は、カドミウムや亜鉛などと同じ取り扱いで電池を構成でき、実際の放電可能な容量密度をカドミウムより大きくできるとや亜鉛のようなデンドライトの形成などがないことなどから、高エネルギー密度で長寿命、無公害のアルカリ蓄電池用電極として有望である。

この水素吸蔵合金電極は、水素吸蔵合金を焼結して得る焼結式と、導電性基材にパンチングメタルやエキスパンドメタル、発泡メタル、金属繊維などを用い、水素吸蔵合金をペースト状にして塗着したり、充填するペースト式や、プレスなどで加圧成形する加圧式などの非焼結式とに大別できる。この中で焼結式は、製法が複雑で高価になること、焼結過程で水素吸蔵合金が変質しやすく十分な性能が得られにくいことなどの理由から、非焼結式が主流になりつつある。

非焼結式で電極を製作する場合、活物質保持材料である水素吸蔵合金を結着材によって結着し

電極にするのが通常の方法である。この結着材は、少量の添加で強い結着強度を有すること、化学的に安定であること、電池反応を阻害しないことなどが要求され、これまで水素吸蔵合金電極には、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルローズ、ポリエチレン、フッ素樹脂などが知られていた。

発明が解決しようとする課題

しかし、これらの結着材を用いた水素吸蔵電極は、結着材が少量では水素吸蔵合金特有の充放電の繰り返しによって合金が微細化し、低い電極強度によって電極性能が低下することが認められ、逆に多量に用いると長期間使用の安定性は向上するが、本来の電池反応、例えば電池内でのガス吸収能や充放電容量(利用率)の低下をもたらすことが認められる。したがって、使用する結着材の改善によって長期間にわたって安定に、優れた電極性能を得ることが重要な課題であった。

水素吸蔵合金電極は、充電により合金中に水素を吸蔵し、放電により合金中の水素を放出する。

この水素吸蔵・放出によって合金の膨張と収縮が認められる。この体積変化はほぼ10～20%程度と非常に大きい。この結果として合金は炭粉化する。これまでの水素吸蔵合金電極用の結着材ではこのような条件下で優れた性能を有することに問題があった。

本発明は上記従来技術の課題に鑑み、高性能で長寿命の水素吸蔵合金電極を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

本発明は、水素吸蔵合金を所定の粒度に粉砕後、少なくともフッ素樹脂および熱可塑性エラストマーの両方の結着剤を用いて電極を構成することを特徴とする水素吸蔵合金電極、および水素吸蔵合金を所定の粒度に粉砕後、その水素吸蔵合金粉末の表面にフッ素樹脂を介在させ、その後さらに熱可塑性エラストマーによって電極を構成することを特徴とする水素吸蔵合金電極の製造法である。

そして本発明において、好ましくはフッ素樹脂が特に四フッ化エチレン樹脂、もしくは四フッ化

エチレン・六フッ化プロピレン共重合樹脂であり、熱可塑性エラストマーが特にスチレン・ブタジエン系共重合体であり、電極が特に非焼結式によって製造される水素吸蔵合金電極およびその製造法である。

作用

水素吸蔵合金電極は充電時に水素を合金中に吸蔵するが、この場合に合金粉末の表面が電解液によって完全に濡れた状態より、過度に乾いた部分が存在する方がむしろ電気化学反応と水素ガスによる通常の化学反応の両方で充電を進められる点で有効なことがわかった。そのために水素吸蔵合金粉末の表面を吸水性がきわめて小さい結着材で適当に覆うことが重要である。この結着材としては四フッ化エチレン樹脂、もしくは四フッ化エチレン・六フッ化プロピレン共重合樹脂などのフッ素樹脂が良好である。

また、充放電により合金が膨張・収縮する体積変化をうまく緩和して電極としての機能を向上させるためには弾性の著しい熱可塑性エラストマー

を接着材として用いることが効果的であることが明らかになった。スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体などの熱可塑性エラストマーにより優れた特性を長期間にわたり維持できることがわかった。この電極の製造法としては、まず水素吸蔵合金を所定の粒度に粉砕後、その水素吸蔵合金粉末の表面にフッ素樹脂を介在させ、その後さらに熱可塑性エラストマーによって電極を構成することが性能上効果的である。

実施例

以下、本発明の実施例である水素吸蔵合金電極について説明する。

水素吸蔵合金として市販のMm(ミッシュメタル)、Ni、Co、Mn、Alの各原材料を一定の組成比に秤直し、アルゴン-アーク溶接機によってMmNi₅Co_{0.5}Mn_{0.5}Al_{0.5}合金を製造した。ついでこの合金を真空中で熱処理し、その後400メッシュ以下の粒度になるように粉砕した。このようにして得た合金粉末に3重量%の四フッ化エチレン-六フッ化プロピレン共重合樹脂

粉末を混合し、さらに乳鉢中で混合して水素吸蔵合金粉末の表面にフッ素樹脂を介在させた。そしてこのフッ素樹脂添加の水素吸蔵合金粉末をスチレン-ブタジエン共重合体のトルエン溶液と混合、ペースト化し平均ボアサイズ150ミクロン、多孔度95%、厚さ1.2mmのシート状発泡ニッケルに充填した。これを100℃で乾燥して水素吸蔵合金電極とした。この電極を本発明の電極として電極Aとする。この電極の特性を比較するためには他の方法による電極も合わせて作製した。すなわち、接着材としてフッ素樹脂のみで前述のように構成した電極を電極B、同様にスチレン-ブタジエン共重合体のトルエン溶液のみで構成した電極を電極Cとして作製した。これらの電極をまず、対極に過剰の容量を持つニッケル極を配し、電解液に比重1.30の水酸化カリウム水溶液を用い、電解液が豊富な条件下で水素吸蔵合金電極で容量規制を行なった開放系での一定条件下での充放電試験に供した。

その結果、電極A、Cは長期的充放電試験にも

かわらずほとんど一定した放電容量を維持しており、優れた性能の安定性を確認した。一方フッ素樹脂だけで構成した電極Bは、20~100サイクルの比較的早い充放電サイクルで放電容量の低下が認められ、この容量低下は合金の電極からの脱着によることが確認できた。

つぎにこれらの電極を用いて閉形ニッケル-水素電池を構成した結果について説明する。先の電極A、B、Cをそれぞれ幅3.9cm、長さ26cm、厚さ0.52mmに調整し、リード線を所定の2カ所に取り付けた。そして、正極、セパレータと組み合わせてCサイズの電槽に収納した。このときの正極は、公知の発泡式ニッケル極を通り、幅3.9cm、長さ22cmとして用いた。この場合もリード線を2カ所に取り付けた。またセパレータは、ポリアミド不織布を用いた。電解液としては、比重1.20の水酸化カリウム水溶液に水酸化リチウムを3.0g/l溶解して用いた。これを封口して密閉形電池とした。この電池は、正極容量規制で公称容量は3.0Ahである。この密

閉形電池で水素吸蔵合金電極の電極Aで構成した電池を電池A、同様に電極B、Cで構成した電池をそれぞれ電池B、Cとする。

これらの電池を電池の内圧を測定しつつ通常の充放電サイクル試験によって評価した結果を説明する。

充電は、1/3C(3時間率)で130%まで、放電は0.5C(2時間率)で終止電圧1.0Vとし20℃での充放電サイクルを繰り返した。その結果A、B、Cいずれの電池も20サイクル程度の初期は、ほぼ3.0Ahの放電容量が得られた。この時の充電時の電池最高内圧は、電池Aが2.3kg/cm²、電池Bが2.1kg/cm²、電池Cが4.4kg/cm²であり、電池Cがやや高い内圧を示した。さらに充放電サイクルを進めるに従って次第にこれらの電池に差異が見られた。まず電池Cは、250サイクル前後で急激な容量低下を示した。この時の電池内圧はサイクルの経過とともに上昇し、15kg/cm²以上の高い値を示した。これに対し電池A、Bは、400サイク

特開平2-135665(4)

ル経過後も比較的安定しており、電池内圧は2～3 kg/cm²で3.0～3.1 A hの放電容量を示した。しかし、電池Bの一部は400サイクルまでに10コ中2コが内部ショート不良を生じた。

つぎにこれらの電池A、B、Cの急速充電特性を調べた。まず先の通常充放電サイクル条件で30サイクル経過後、充電は、1C(1時間率)で130%まで充電レートを上げ、放電は0.5C(2時間率)で終止電圧1.0Vとし20℃での充放電サイクルを繰り返した。その結果A、B、Cいずれの電池もほぼ3.0 A hの放電容量が得られたが、この時の充電時の電池最高内圧は、電池Aが8.1 kg/cm²、電池Bが5.6 kg/cm²、電池Cが9.8 kg/cm²であった。

以上の結果から電池Bはかなり良好な性能を示すものの、電極中の合金粉末の脱落と予想される内部ショートの発生に問題があり、電池Cは電池内の圧力が高いことから充電時のガス吸収能力に問題があった。これに対し電池Aは、性能が良好で長寿命であることが明らかになった。

なお、本実施例では、電極支持体として発泡メタルを用いた例を示したが、最も低廉な電極が得られるバンチングメタルやエキスパンドメタルを用いた場合、さらに金属網などを用いた場合にも有効である。また、結着材としてフッ素樹脂の場合には四フッ化エチレン-六フッ化プロピレン共重合樹脂粉末、熱可塑性エラストマーの場合にはスチレン-ブタジエン共重合体のトルエン溶液を例に示したが、この他にも例えば、フッ素樹脂のディスパージョンやスチレン-ブタジエン共重合体のラテックスなども同様に優れた効果を発揮できる。

また、本実施例では水素吸収合金を所定の粒度に粉砕後、その水素吸収合金粉末の表面にフッ素樹脂を介在させ、その後さらに熱可塑性エラストマーによって電極を構成したが、熱可塑性エラストマーを先に、その後フッ素樹脂で構成する方法や、フッ素樹脂と熱可塑性エラストマーを同時に用いて構成する電極は特にガス吸収能力の点でやや劣っていることがわかった。

発明の効果

以上のように本発明の水素吸収合金電極およびその製造法は、優れた性能を長期間安定に発揮することができる。

代理人の氏名 弁理士 渡野重孝 ほか1名